

B1

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-87522

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月31日

C 03 B 8/02  
20/00

7344-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 石英ガラスの製造方法

⑰ 特 願 昭62-246685

⑱ 出 願 昭62(1987)9月30日

⑲ 発 明 者 清 水 孝 明 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑲ 発 明 者 田 中 秀 二 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

石英ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

1.1) アルコキシシランを塩基性触媒の存在下で加水分解して得た球状シリカ微粒子を含む溶液から残存する塩基性触媒を蒸留除去して液のPHを8以下としたのち、球状シリカ微粒子を沈降させ、上澄みを除去して球状シリカ微粒子を得る工程、

2) この球状シリカ微粒子に、アルコキシシランを酸性触媒の存在下で加水分解で得た液からアルコールおよび水を蒸留除去し、シリカ濃度を高めた溶液を氷冷下に加え、PHを2~6に調整し攪拌混合してシリカ微粒子を再分散させる工程、

3) この溶液から氷冷下で球状シリカ微粒子を沈降させ、上澄み液を除去したのち昇温してゲル

化させた湿性ゲルを、乾燥、焼結、ガラス化する工程、

とかなることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

2. 球状シリカ微粒子を最密充填構造としたのち、昇温しゲル化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ガラスの製造方法。

3. 湿性ゲルを石英ガラス化する工程における体積収縮率が60%以下である特許請求の範囲第1項または第2項記載の石英ガラスの製造方法。

4. アルコキシシランが珪素以外の金属アルコキシドもしくは金属オキシアアルコキシドを含む該金属の添加によってドーピングされたものである特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の石英ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は石英ガラスの製造方法、特にシリカゾル液中で球状シリカ微粒子を濃縮、沈降して最密充填構造をとらせたのち、昇温ゲル化、乾燥、

焼結ガラス化の工程で発生する割れ、発泡、不透明化を防止するようにした、ゾルーゲル法によって安価にかつ歩留よく石英ガラスを製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

高純度の合成石英ガラスは近年、光学用、光通信用などに使用され始めているが、この合成石英の製造法については揮発性のけい素化合物を酸水素炎中で火炎加水分解するか、プラズマ炎中で酸化分解してターゲット上にシリカを集積させ、これを熔融透明化する高温合成法と、金属アルコキシドのアルコール溶液あるいは水ガラスのような無機けい酸塩からゲルを作り、ついでこれを焼成して透明なシリカガラスを作るというゾルーゲル法と呼ばれている低温合成法が知られている。

しかし、この高温合成法には①酸水素炎の燃焼熱、プラズマ発生用電力などに多大のエネルギーが必要とされるし、塑性成形時に2,000℃近くまで昇温させなければならないのでこれにも多大のエネルギーが必要とされる、②高温工程が

必要とされるために、屈折率制御のためにシリカ成長時に添加されるドーパントの固定比率が極めて低く、固定されたドーパントも塑性成形時における高温履歴過程で揮散することが多い、③製品を得るまでの工程が長いので経済性に劣る、という不利がある。

また、この低温合成法についてはA) アルコキシシランをアルコール溶媒中で塩酸などの酸触媒やアンモニアなどの塩基性触媒の存在下で加水分解し、加温してゲル化して湿性ゲルを作り、これを乾燥したのち焼結、透明ガラス化する方法(特公昭59-9497号公報参照)、B)  $1\mu$ 以下の微細なシリカ粒子を水などの分散媒に懸濁した溶液に酸性あるいは塩基性のゲル化触媒を加えてこれをゲル化させて湿性ゲルを作り、これを乾燥、焼結、透明ガラス化するか、上記した微細シリカ粒子懸濁液中の分散媒を揮発させてシリカ乾燥体とし、これを焼結、透明ガラス化する方法

(ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ、66、No 10、第683頁、198

3年参照)、C) アルコキシシランを酸触媒または塩基性触媒の存在下で加水分解して均一のゾルを作ると共に、 $1\mu$ 以下の微細なシリカ粒子を水などの分散媒に懸濁した液を作り、この両者を混合するか、あるいは上記の加水分解ゾル液に粉末状の微細シリカを分散処理してシリカ微粒子を含んだシリカゾル液を作り、このPH、温度を調節してこれをゲル化させて湿性ゲルとし、これを乾燥、焼結、透明ガラス化する方法(特開昭61-91033号公報参照)などの方法が公知とされており、これによれば最も高温となるときでもそれが1,000~1,500℃とされるので上記した高温合成法にくらべて大巾に省エネルギー化されるし、ドーパントの添加も各種元素のアルコキシドをアルコキシシランに添加し共加水分解するか、その酸化物微細粒子を添加すればよく、このドーパントは100%収率で固定化することができ、これは揮散することもないという利益が与えられ、さらにこの場合にはゲル化を所望の形状の容器中で行なわせれば成形、切断、切削など

の加工操作が不要とされるので経済性にすぐれているという利点も与えられるけれども、このA)の方法にはゲルの乾燥時、焼結時に割れまたは発泡現象が生じ易いので大型のガラスが得難いという不利があるし、B)の方法には発泡現象は生じないが乾燥工程での割れがあるために大型のガラス体は得難く、透明ガラス化温度に1,500℃以上と比較的高温が必要とされるという不利があり、さらにC)の方法には透明ガラス化時に時々発泡があり、製品も不透明なものとなる場合があるので、再現性がわるく、透明なガラス体を歩留りよく製造することが難しいという欠点がある。

(発明の構成)

本発明はこのような不利を解決したゾルーゲル法によって再現性よく、透明ガラス体を歩留りよく製造する方法に関するもので、これは①アルコキシシランを塩基性触媒の存在下で加水分解して得た均一で一定な球形を有する球状シリカ微粒子を含む溶液から残存する塩基性触媒を蒸留除去して液のPHを8以下としたのち、球状シリカ微粒

子を沈降させ、上澄みを除去して球状シリカ微粒子を得る工程、②この球状シリカ微粒子に、アルコキシシランを酸性触媒の存在下で加水分解した液からアルコールおよび水を蒸留除去してシリカ濃度を高めた溶液を氷冷下に加え、pHを2～6に調整し、攪拌混合してシリカ微粒子を再分散させる工程、③この溶液から氷冷下でシリカ微粒子を最密充填構造として沈降させ、上澄み液を除去したのち昇温してゲル化させて得た湿性ゲルを、乾燥、焼結、ガラス化する工程、とからなることを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは前記したゾルゲル法(c)の方法を検討した結果、この方法で得られる湿式ゲルはここに存在する微細シリカ粒子が密度の薄いもので機械的強度が弱く、焼結ガラス化時に多孔質体である乾燥ゲル表面のシラノールの脱水反応が生じ、副生する水がガラス中に閉じ込められ、その後の加熱過程で水蒸気の体積膨張によって発泡現象が生じること、また乾燥ゲル中のシリカ微粒子群を取りまくシリカゾルから形成さ

れるシリカは粒子群よりも低温で焼結ガラス化するのでこれがガラス体中に不透明部分として散在して残ることになるということを確認し、これらの不利を解決する方法について種々検討した結果、このアンモニア等の塩基触媒による加水分解で得られるシリカ微粒子は比較的大きな口径の細孔を有する為に焼結、ガラス化の際副生する水蒸気の揮散する煙道ともなっている。それ故数密度が小さいと補強効果が悪くなるとともに上述の副生水蒸気の揮散を妨げ発泡の原因となることが判明した。

一方シリカ微粒子の数密度が小さいとそれを取巻くシリカゾル部がゲル化した時の不透明部分の原因となるが、数密度が大きくなるとシャープな焼結、ガラス化温度を持ち、しかも低温でガラス化し易く、くもりもなく均一で透明なガラス体得られることが判った。従ってゲル化前にシリカ微粒子の数密度を出来るだけ大とする事が好ましい。

そのためにはこれ等の粒状シリカ微粒子が最密

充填構造をなすことが好ましい。一般に同じ大きさの球を最も密に積み重ねた構造を最密充填構造というが、本発明の球状シリカ微粒子が同じ大きさの均一な単分散系よりなることから、これを濃縮し沈殿すると該球状シリカ微粒子が最密充填構造を成すことを確認した。

本発明ではシリカゾル溶液中で球状シリカ微粒子が最密充填構造を成すことから、このゾル溶液を昇温ゲル化して湿性ゲル→乾燥ゲル→焼結→ガラス化の工程における体積収縮率が従来法では8.5%以上であったものを60%以下と小さくして、それによる収縮歪が小さいために割れが生じにくい、前述の副生水蒸気等の揮散が容易なためそれ等による発泡現象を防ぎ、くもりの無い透明ガラス体を再現性よく、しかも歩留りよく得ることを可能にした。

このような粒径が一定な単分散の球状シリカ微粒子のジャーナル・オブ・コロイド・アンド・インターフェイスサイエンス 26 62 (1968) や特願昭61-221569号明細書に記載され

ている方法で得られる。それによるとアンモニア、有機溶剤、水系で一定温度でアルコキシシランの加水分解を行えばそれ等の添加量、温度を変化させることにより0.01～2.0 $\mu$ mの範囲で粒径のコントロールが出来る。すなわち、アンモニア量を増すと粒径は大となり減すると小にする。水は粒径の最大を示す値があり量により変る。溶媒は少ないと大、多いと小、温度は低いと大、高いと小となる。以上の条件を選ぶことにより一定の均一な粒径の球状シリカ微粒子が得られる。粒径は0.1～2.0 $\mu$ mがよい。0.1 $\mu$ m以下では時間がかかり好ましくない。

本発明で用いるアルコキシシランはは式(RO)<sub>4</sub>Siで示され、Rは炭素数が4以上のものとする。これから得られるゾル層が疎水性を増して2層に分離し、均一ゾル層が得られなくなるので炭素数が1～4のアルキル基であるものとされるので、これにはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メトキシトリエトキシシ

ラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリメトキシエトキシシランなどが例示されるが、加水分解反応性、入手のし易さ、価格の点からはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましいものとされる。

この石英ガラスを光通信用として使用する場合には、これにドーパントを添加してその屈折率を調整することが必要とされる。したがって本発明の方法においてドーパントを添加する場合には、リン、チタン、アルミニウム、ボロン、ゲルマニウム、ジルコニウム、ネオジウムなどのアルコキシ化合物、例えば  $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Nd}(\text{OR})_3$  (Rは炭素数1~4のアルキル基) をアルコキシシランに所定量添加すればよく、これによれば本発明の方法が特に高温を必要としないのでドーパントが揮散することがなく、略100%の固定率でドーピングすることができるという有利性も与えられる。

したがって上記した①、②、③工程中で作った

プロパノール、ブタノールのような炭素数4以下のアルコール5~100モルとの混合液を大気圧下または加圧下に0~50℃で攪拌しているところに、上記したアルコキシシラン1モルを必要に応じ溶剤と共に滴下して行えばよいが、この攪拌は生成したシリカ粒子が凝集して集合体を作らないようにするために高い剪断力を備えた攪拌装置を用いて激しく攪拌することがよい。この加水分解でアルコキシシランは球状シリカ微粒子を含有する懸濁液とされるが、このものは蒸留によってここに残存しているアンモニア水を留去するとpHが低下し、このpH値が8以上であると後記する第2工程で添加される酸性加水分解均一ゾルが瞬時にゲル化してしまうので8以下のものとするが必要とされる。なお、このpHを8以下とするためにはこの懸濁液から水と塩基性触媒としてのアンモニアを留去すればよく、これによれば懸濁液は次第に $\text{SiO}_2$ 濃度が増加していくが、これが50重量%を超えるとシリカの凝集またはゲル化が生じ易くなるので、 $\text{SiO}_2$ が50重量%以

ものとする、この第3工程で沈降したシリカ微粒子は最密充填構造体の数密度の高いものとなり、これを昇温してゲル化させた湿式ゲルを乾燥、焼結して得られるガラス体には割れが発生したり、発泡することがないということを見出し、これによれば透明ガラス体を再現性よく高い歩留りで得ることができることを確認して本発明を完成させた。

以下、本発明の方法をこの工程順にしたがってさらに詳細に説明する。

本発明の方法における第1工程はアルコキシシランの加水分解で均一な粒径を有する単分散のシリカ微粒子懸濁液を得る工程である。アルコキシシランまたはこれにドーパントとしての金属アルコキシドを必要に応じて加えたものを加水分解させるときに添加される塩基性触媒としてはアンモニア水が用いられるが、この加水分解は塩基性触媒としてのアンモニア水0.1~10モルと2~20モルの水およびアルコキシシランと相溶性のある有機溶剤、特にメタノール、エタノール、

上になってもpHが8以下とならないときには系内に水を加えて留去を続けることがよい。

このようにして得えられたシリカは球状であり、均一で一定の粒径を有する単分散溶液で得られる。これを放置するとシリカ微粒子が沈降するが粒径が0.2 $\mu\text{m}$ 以下の小さい粒子は短時間では沈降しないのでこれは遠心沈降などで沈降させることもよく、この沈降後、上澄み液を除去すればシリカ微粒子が得られる。

本発明の第2工程はこの第1工程で得られたシリカ微粒子にアルコキシシランの酸性加水分解で作ったゾルを添加してこの最密充填構造体のシリカ微粒子を作る工程であるが、このアルコキシシランの酸性加水分解は $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}$ モルの塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸または酢酸などの有機酸のような酸性触媒と2~20モルの水および必要に応じ添加されるアルコールなどの有機溶剤からなる混合液を常圧または加圧下に0~50℃で攪拌しながら、これに前記アルコキシシランまたはこれにドーパントとしての金属アルコキシ

ドを加えたもの1モルを必要に応じ添加されるアルコールなどの有機溶剤と共に滴下すればよく、この加水分解で作られたゾル溶液はついで水、アルコールなどを留去させてシリカ濃度を高めてから、これを前記した第1工程で得られたシリカ微粒子に添加すればよい。なお、この水、アルコールなどの留去は通常の単蒸発操作でも蒸留操作でもよいが、これによると水、アルコールと共に酸も留去され、ゾルのpHはこの操作と共に次第に上昇して中性に近づくが、中性に近づく程加熱によりゲル化し易くなるので、これはできるだけ低温度で減圧単蒸発とすることがよい。

このシリカ濃度を高めたゾル溶液はついでこれを上記した第1工程で得たシリカ微粒子に添加し、攪拌混合するのであるが、このものはpH値が2～6の範囲のものとすることがよいので、ここにはpH調節剤として塩酸、硫酸などの無機酸またはアンモニア水などのアルカリ性物質を適宜添加することがよい。また、この混合攪拌は後記するゲル化を防止するために低温で行なうことがよい

30～60℃とすることがよい。

このようにして得られた湿性ゲルはついで乾燥、焼結することによってガラスされるが、この乾燥は急激乾燥とすると割れを生じさせるので湿性ゲルに含有されている水分と残留アルコールの揮発速度を抑えて徐々に行なわせることがよく、したがってこれには開口率が0.1～5%である容器の中で50～70℃の温度で初期湿性ゲルが15～35重量%になるまで乾燥させることがよい。また、この焼結はこの乾燥で得られた乾燥ゲルを室温から1,100℃に段階的に昇温させることで行なえばよく、100～300℃における表面吸着水の脱着、300～500℃のアルゴンガス雰囲気における残留有機物の酸化、脱炭素、500～1,100℃における表面シラノール基の脱水結合の間における熱歪みによる割れを防止するためには昇温速度を10～100℃/時とすればよいが、媒体中の熱伝導を良好なものとして割れを防止するためにはこの雰囲気ヘリウムガス雰囲気とすることがよい。なお、この焼結体中のO

ので、これは0～20℃に保つ為に氷冷下で行なうことが必要とされる。この混合攪拌によって第1工程で得られたシリカ微粒子はこの工程で添加されるシリカゾル液と混合され、シリカ微粒子はシリカゾル液中に再分配される。

本発明の第3工程はこの第2工程で得られたシリカ微粒子含有ゾル液をゲル化させて湿性ゲルとし、これを乾燥、焼結ガラス化するもので、この湿性ゲルは第2工程で得られたシリカゾル液中に再配分されたシリカ微粒子を氷冷下で沈降させ、上澄み液を除き去したのち、昇温ゲル化することによって得ることができる。この沈降を氷冷下とすることは沈降によってシリカ微粒子が最密充填構造体となる前にゲル化することを防止するためであるが、この温度は0～20℃となるようにすればよい。また、このシリカ微粒子の沈降は自然沈降としても遠心沈降としてもよい。このゲル化は加熱によって行なわせればよく、これは温度の高い程ゲル化が速くなるが、余り高温とすると乾燥が同時に進行して割れの生じるおそれがあるので

H基除去のためには700～900℃における焼結をCa、SOCaなどのCa化剤の存在下で行なって脱OH処理すると共に、これに引続く900～1,100℃における焼結をO<sub>2</sub>ガス等の酸化剤の存在下における酸化脱Ca処理とすることがよい。

このガラス化はこのようにして得られた焼結ゲルを1,100～1,400℃に段階的に昇温して行なえばよいが、これは1,100～1,200℃で細孔の閉孔を行ない、1,200～1,400℃で透明ガラス化するようにすればよい。

本発明の方法による石英ガラスの製法はアルコールを上記した第1～第3工程で処理することによって行なわれるが、これによればシリカゾル液中で球状シリカ微粒子の数密度を高め、最密充填構造体と成し、この昇温ゲル化で得られた湿性ゲルを乾燥、焼結、ガラス化して得られる石英ガラスは湿性ゲルからの工程中の体積収縮率が60%以下と小さく、したがって割れや発泡のない透明なものとして得られるので、石英ガラスを

安価にかつ歩留りよく生産することができるという工業的な有利性が与えられる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における体積収縮率は次式で求めたものである。

$$\text{体積収縮率} = \frac{(LV^3 - LG^3)}{LV^3} \times 100$$

(こゝに LV: 湿性ゲルの1辺の長さ  
LG: 石英ガラスの1辺の長さ)

#### 実施例 1

水 321 g, 無水エタノール 4,950 ml, アンモニア水 (NH<sub>3</sub> 濃度 28 重量%) 297 ml の混合液を滴下ロート、温度計、タービン攪拌翼のついたガラス製フラスコに入れ、温度を 10℃ に保って激しく攪拌させながら、これにテトラエトキシシラン 926 g を滴下し、2 時間攪拌して加水分解させたのち、これに純水を断続的に加えつつ減圧下で水、エタノール、アンモニアを留去して pH が 6.5 の濃度 30% のシリカ懸濁液を作

たところ、このものは第 1 図に示したように球状シリカ微粒子が最密充填構造をとっていることが確認された。

ついで、これを 1 mm の穴が開口率で 0.3% で設けられている蓋を取り付けた恒温槽に入れ 30℃ に加熱してゲル化させて、同寸法のゲル体 10 個を作り、この 10 個のゲル体を 60℃ の恒温槽に移し、その温度で 16 日乾燥したが、ゲル体にはこの間 1 個の割れもなかった。つぎに、この 10 個の乾燥ゲル体をマッフル炉に入れ、室温から 300℃ まで昇温速度 30℃/時で昇温し、この温度で 5 時間加熱したのち、脱炭素処理を行いながら 300℃ から 700℃ まで昇温速度 30℃/時で昇温し、この温度で 2 時間加熱して細孔が開いている状態で脱水縮合させ、さらにこの系内をヘリウムガス雰囲気としてから 700℃ から 1,100℃ まで昇温速度 30℃/時で昇温し、この温度で 10 時間保持し、細孔を開孔化した。引き続き昇温速度 30℃/時で 1,100℃ から 1,300℃ まで昇温して、この温度で 5 時間加熱してガ

リ、ついでこれを 4,000 r.p.m., 20 分間で遠心分離してシリカ微粒子を沈降させたのち上澄液を除去して粒径が 0.2 μm である均一な球状シリカ微粒子を作った。

他方、テトラエトキシシラン 260 g と、無水エタノール 103 ml とからなる混合液を 25℃ に保ち、これに激しく攪拌しながら 0.02 規定の塩酸水 90 g を加え、2 時間攪拌して加水分解させたのち、これを減圧下に、40~50℃ に加熱して水およびエタノールを留去しシリカ濃度が 30 重量% であるシリカゾル液を作り、これを上記で得たシリカ微粒子に添加し、激しく攪拌してシリカ微粒子を再分散したのち、氷冷下で激しく攪拌しつつアンモニア水を添加してその pH を 5 に調整し、これを 160×160×50 mm のテフロン製容器に入れ、氷冷下に一昼夜放置してシリカ微粒子を沈降させたのちスポイトで上澄液を除去してから得られたものについてスーパープローブマイクロアナライザー JCA733 (日本電子(株)製商品名)を用いて電子顕微鏡写真を撮影し

ラス化したところ、120×120×10 mm の大きさの透明な石英ガラス体 10 個が得られた、このときの湿性ゲルからガラス体への体積収縮率は 58% であった。

#### 実施例 2

実施例 1 におけるテトラエトキシシラン 926 g をテトラエトキシシラン 880 g とリン酸トリメチル 31 g の混合物としたほかは実施例 1 と同様に処理してテトラエトキシシランの塩基性触媒存在下での加水分解、沈降、上澄液除去を行なって平均粒径が、0.2 μm のリンでドーブされたシリカ微粒子を作った。

また、実施例 1 におけるテトラエトキシシラン 260 g の代わりにテトラエトキシシラン 247 g とリン酸トリメチル [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PO 8.8 g との混合物を使用したほかは実施例 1 と同様に処理してテトラエトキシシランの酸性触媒存在下での加水分解、水、エタノール除去を行なってリンでドーブされたシリカ濃度 30 重量% のシリカゾル液を作った。

つぎにこのシリカ微粒子とシリカゾル液とを実施例1と同様の方法で混合し、再分散、沈降し、上澄みを除去し、昇温ゲル化して湿性ゲルを作り、これを乾燥、焼結、ガラス化したところ、この体積収縮率は58%でこの場合にも割れ、発泡なしでリンでドーブされた石英ガラス10個が得られ、このときのリンの固定率はほぼ100%であった。  
比較例1

水209g、無水エタノール3,228ml、28重量%のアニンモニア水194mlの混合物を実施例1で使用したガラス製フラスコに入れ、これにテトラエトキシシラン604gを滴下し、2時間攪拌して加水分解させたのち、これに純水を断続的に加えつつ減圧下に水、エタノール、アンモニアを留去してpHが6.5になるまで濃縮し、平均粒径が0.16 $\mu$ mでシリカ濃度が30重量%のシリカ微粒子懸濁液を作った。

他方、テトラエトキシシラン494g、無水エタノール196mlの混合物を実施例1で使用したガラス製フラスコに入れ、0.02規定の塩酸水

171gを加え、2時間攪拌して加水分解させてシリカゾル液を作り、これを上記したシリカ微粒子懸濁液と混合したのちアンモニア水を加えてpH5.0に調整したものについて実施例と同じ電子顕微鏡写真を撮影したところ、これは第2図に示したように球状シリカ微粒子の各粒子がバラバラとなっており、最密充填構造となっていないことが判った。

ついで、250×250×50mmのテフロン製容器に入れ、これを1mmの穴が開口率0.3%とされている蓋を取りつけた30℃の恒温槽に入れてゲル化させて同寸法の湿式ゲル体10個を作り、このゲル体10個を60℃の恒温槽に移し、その温度で16日間乾燥して乾燥ゲルとしたところ、このものは10個のうち2個に割れが生じていた。

つぎにこの残りの8個のゲル体について実施例1と同じ方法で焼結、ガラス化したところ、このうちの4個は120×120×10mmの透明ガラス体となったが、残り4個のうちの2個は不透明

で1個は割れ、1個は発泡を含むものであり、このときの湿性ゲルからガラス体への体積収縮率は89%であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られたゲル化前の球状シリカ微粒子の電子顕微鏡写真、第2図は同じく比較例で得られた球状シリカ微粒子の電子顕微鏡写真を示したものである。

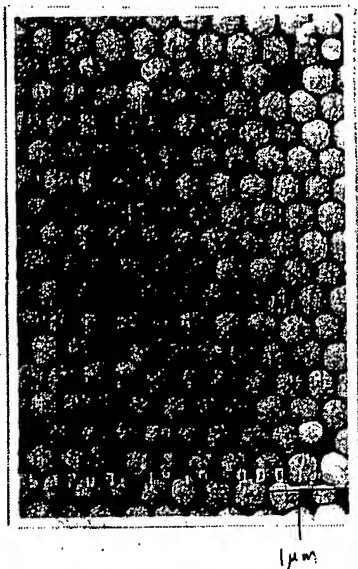
特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 山本 亮

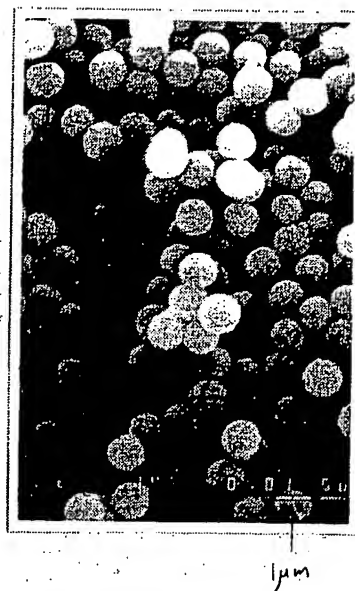
” ” 荒井 隆



第 1 図



第 2 図



手続補正書

昭和62年11月 9日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第246685号

2. 発明の名称

石英ガラスの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号

永井ビル [電話 東京 (270) 0858]

氏名 弁護士 (8282) 山 本 亮

住所 同 所

氏名 弁護士 (8373) 荒 井 鑑 司

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書における「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

1) 明細書第14頁12行~13行の「この最密充填構造体のシリカ微粒子を作る工程」を「このゾル中でシリカ微粒子を再分散させる工程」と補正する。

2) 明細書第15頁19行の「後記する」を削除する。

3) 明細書第16頁5行の「再分配」を「再分散」と補正する。

4) 明細書第19頁5行の

$$\text{「体積収縮率} = \frac{(LV^2 - LG^2)}{LV^2} \times 100\text{」を}$$

$$\text{「体積収縮率} = \frac{(LV^2 - LG^2)}{LV^2} \times 100 (\%) \text{と補正する。}$$

以 上

62.11.10